

Title: Cracking Catalyst Containing a High-Silicon Zeolite

Abstract:

The present invention relates to a cracking catalyst containing a high-silicon zeolite, which consists of 10 to 30 % by weight of a modified high-silicon zeolite and 70 to 90 % by weight of a carrier. The modified high-silicon zeolite is ZSM molecular sieve, β -zeolite or mordenite containing 0.01 to 3.0 % by weight of phosphorus, 0.01 to 1.0 % by weight of iron or 0.01 to 10 % by weight of aluminum (excluding the aluminum in the structure of the zeolite), and having a silicon-aluminum ratio of more than 15. The carrier is an inorganic oxide or a mixture of an inorganic oxide with kaolin. The catalyst is useful in a process of hydrocarbon catalytic cracking with a higher catalytic cracking activity.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90104293.5

[51] Int.Cl⁵

B01J 29/30

[43] 公开日 1992 年 1 月 1 日

[22] 申请日 90.6.20

[71] 申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083 北京市海淀区学院路 18 号

[72] 发明人 吕万成 舒兴田 何鸣元

B01J 37/10 B01J 37/04 C10G 11/05

说明书页数: 10

附图页数:

[54] 发明名称 含高硅沸石的裂解催化剂

[57] 摘要

本发明涉及含高硅沸石的裂解催化剂, 它由 10—30 重% 改性高硅沸石和 70—90 重% 载体组成, 改性高硅沸石为含 0.01—3.0 重% 磷、0.01—1.0 重% 铁或 0.01—10 重% 铝 (不包括沸石结构中的铝), 硅铝比大于 15 的 ZSM 分子筛、 β 沸石或丝光沸石, 载体为无机氧化物或无机氧化物和高岭土的混合物。该催化剂用于烃类催化裂解过程, 具有较高的催化裂解活性。

4. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所说的高硅沸石的处理温度为 $500-780^{\circ}\text{C}$, 加入所说的(1)所得溶液的体积空速为 $1-5\text{小时}^{-1}$, 处理时间为 $1-5\text{小时}$ 。

5. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所说的无机氧化物的前身物为其相应的氢氧化物, 拟薄水铝石、硅溶胶、铝溶胶和硅铝溶胶或凝胶。

含高硅沸石的裂解催化剂

本发明涉及一种裂解催化剂，具体地说是涉及一种含高硅沸石的裂解催化剂。

低碳烯烃是重要的化工原料，可以采用以天然气、石脑油或轻柴油为原料的热裂解和重质烃的热载体裂解等方法来制备；常规的催化裂化装置在生产汽油和柴油的同时，也副产低碳烯烃，但烯烃收率较低。

不少专利介绍用催化裂解的方法，从烃类原料生产低碳烯烃。它们使用金属负载型催化剂或固体酸催化剂，例如DD-152，356专利中介绍使用无定形硅铝做催化剂来生产低碳烯烃；JP60-224,428专利中采用了以ZSM-5分子筛为活性组分和氧化铝为载体的催化剂，在600—750℃反应温度下，进行C₅—C₂₅石蜡烃原料的催化裂化反应，C₂—C₄烯烃收率为30%左右。采用上述技术时，反应温度高，对设备材质要求高。

在现有技术的基础上，本发明的目的是提供一种能提高低碳烯烃产率，并兼产汽油和柴油的含高硅沸石的裂解催化剂。

本发明提供的催化剂由10—30重%的改性高硅沸石和70—90重%的载体组成。改性高硅沸石为含(以沸石重量为基准)0.01—3.0重%磷、0.01—1.0重%铁或0.01—10重%铝(不包括沸石结构中的铝)、其骨架硅铝比大于15，最好是50—150的ZSM分子筛、β沸石或丝光沸石。载体为一种包括氧化铝、氧化硅、氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化镁、氧化硅—氧化锆在内的无机氧化物或上述无机氧化物与高岭土的混合物。

本发明提供的催化剂可由下列方法制备:

(1) 配制浓度为0.01-0.2M, 最好0.05-0.08M的铝的卤化物的水溶液, 浓度为0.01-0.1M, 最好0.02-0.07M的三价铁的卤化物水溶液, 浓度为0.005-0.03M最好是0.008-0.02M的二价铁的卤化物水溶液, 或者浓度为0.01-0.2M, 最好0.05-0.1M的磷酸铵盐水溶液, 溶液的PH值为2.5-4.2。

(2) 将硅铝比大于15, 最好是50—150的氢型或钾型ZSM分子筛、 β 沸石或丝光沸石加热至350—820℃, 最好500—780℃, 以0.1-10小时⁻¹, 最好1—5小时⁻¹的体积空速通入择自(1)所得的溶液, 处理0.5-20小时, 最好1—5小时, 即得改性的高硅沸石。

(3) 以高岭土、氧化铝、氧化硅、氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化镁、氧化硅—氧化锆或其前身物为担体, 以硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、硅铝凝胶或拟薄水铝石为粘接剂, 按分子筛:担体:粘接剂=10—30:65—85:1—10(重量比)的比例, 依照裂化催化剂的常规制备方法将(2)所得分子筛、担体和粘接剂混合均匀, 成型、干燥, 即得成品。

所述的磷酸铵盐可以是磷酸铵、磷酸氢铵或磷酸二氢铵。

所述的(1)所得溶液最好先予热汽化后再通入装有沸石的反应器内。

所述的无机氧化物的前身物可以是其相应的氢氧化物, 拟薄水铝石、硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶或凝胶等。

本发明提供的催化剂与含未改性的高硅沸石的现有催化剂相比, 具有较高的催化活性, 低碳烯烃收率、汽油和柴油收率较高, 本发明的催化剂中活性组分高硅沸石的酸性比未改性的高硅沸石的酸性要强。

下面将用实施例对本发明做进一步说明。

实例 1-3

配制400毫升 AlCl_3 水溶液，将60克HZSM-5(硅铝比为10.5，上海染化七厂生产)破碎成颗粒直径为0.5-2毫米的细粉，装入反应器，升温至一定温度，以一定空速加入上述 AlCl_3 溶液，处理一定时间后，即得改性分子筛a, b和c。详细操作条件见表1。

表1

实 例 (分子筛编号)	AlCl ₃ 溶液		处理温度 ℃	处理时间 小时	溶液加入 的空速, 小时 ⁻¹	分子筛含 Al 量, 重
	浓度M	PH值				
1(a)	0.02	3.45	760	4	1.7	0.4
2(b)	0.05	3.36	800	3.5	1.9	1.7
3(c)	0.085	3.22	550	9	0.75	6.1

为经改性处理后渗入分子筛的铝的量。

实例4

(1) 400毫升水中加入1.8毫升浓磷酸(浓度为85重%),加入5毫升浓氨水(浓度为28重%),混合均匀,溶液的PH值为3.1。

(2) 25克HZSM—5分子筛(与实例1相同)装入反应器内,加热至750℃,以4.0小时⁻¹的体积空速加入(1)得的溶液,处理4小时,即得含磷1.06重%的分子筛d。

实例5

(1) 400毫升水中加入1.2克氯化亚铁,过滤后滤液待用,其PH值为2.9。

(2) 取30克HZSM—5分子筛(与实例1相同)装入反应器内,升温至740℃,以2.7小时⁻¹的体积空速加入(1)所得溶液,处理4小时,即得含铁0.25重%的HZSM—5分子筛e。

实例6

(1) 400毫升脱阳离子水中，加入3克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体，所得溶液的PH值为2.75。

(2) 取25克HZSM—5分子筛(与实例1相同)装入反应器内，升温至760℃，以4.0小时⁻¹的体积空速加入(1)所得溶液，处理4小时，即得含铁0.29重%的HZSM—5分子筛。

实例7

取100克HZSM—5(硅铝比为25.8，参照USP4578371方法合成)加入300毫升浓度为10重%的KCl水溶液中，在90℃下进行离子交换反应。反应1小时后，过滤，洗涤，再按上述方法重复交换、过滤、洗涤一次，120℃下干燥2小时，即得KZSM—5分子筛。

取30克上述KZSM—5分子筛按实例5的方法进行改性处理，只是 FeCl_2 溶液浓度为0.02M，即得含铁0.12重%的KZSM—5分子筛。

实例8

取实例7所得的KZSM—5分子筛30克，按实例6的方法进行改性处理，只是 FeCl_3 溶液浓度为0.08M，即得含铁0.31重%的KZSM—5分子筛。

实例9

取60克Na β 型沸石(抚顺石油三厂生产,其硅铝比为26.8),加入浓度为10重%的NH $_4$ Cl溶液中,于90℃下进行离子交换反应,1小时后过滤、洗涤至无Cl $^-$ 离子,再重复交换、过滤、洗涤三次,110℃干燥4小时,500℃焙烧4小时,得氢型 β 沸石。

按实例2的方法对上述H型 β 沸石进行改性处理,即得含Al 2.1重%(不包括沸石结构中的铝)的H β 沸石。

实例10

分别取实例1—9所制得的分子筛2—2100克,加入400克拟薄水铝石(干基,长岭炼油厂生产)和少量水混匀,再加25克硅溶胶(含SiO $_2$ 20重%,北京三中校办工厂生产)拌匀后,于120℃下干燥4小时,压片成型,破碎成20—40目细颗粒,即得含改性高硅沸石19.8重%和载体80.2重%的催化剂A—1。

实例11

取实例6所得分子筛25克(干基), 加入高岭土(苏州机选21) 70克, 再加入SB氧化铝粉(联邦德国进口) 5克(干基), 加1.2毫升盐酸溶液(浓盐酸和水体积比1:1)和少量水, 混合均匀, 在60—70℃下保持8小时, 120℃干燥4小时, 成型, 破碎成20—40目颗粒, 即得催化剂。

实例12

取实例5所得分子筛15克, 加入 α - Al_2O_3 (拟薄水铝石1000℃焙烧4小时, 长岭炼油厂)78克, 加入硅溶胶(与实验10中硅溶胶相同)35克, 混合均匀, 120℃干燥6小时, 成型, 即得催化剂k。

对比例

取20克HZSM-5分子筛(与实例1相同), 按实例1方法处理, 只是用水取代 AlCl_3 水溶液, 即得对比分子筛。

取20克HZSM-5分子筛与80克 α - Al_2O_3 (与实例12同)混合均匀, 即得对比催化剂X。

实例13

作氨吸附脱附法来测定本发明的催化剂中分子筛活性组分的酸性，结果见表1。

表1

	分 子 筛									
酸性(毫伏)	a	b	c	d	e	f	g	h	i	对比
H ₀	120	261	247	213	237.5	243.0	248.0	260.0	271.0	77
H ₂	47	121	135	325	32.5	27.0	31	25.5	109.0	28
H ₅	40	108	119	30	30.5	24.0	25.5	23	98.0	18
H ₁₀	31	75	105	27.5	27.5	21.0	25.0	20	77.0	13

H₀代表吸附平衡后吸附NH₃的量，H₂代表平衡后，脱附2分钟时分子筛吸附NH₃的量，H₅和H₁₀则分别是脱附5和10分钟后分子筛吸附NH₃量。

从表中可见，本发明的催化剂所含的改性高硅沸石具有较高未改性的高硅沸石要强的酸性。

实例4

在脉冲微反装置上, 用纯烃 $n-C_{14}$ 来评价催化剂A—C、E—I和CHP工业裂解催化剂(齐鲁石油化工公司催化剂厂生产, 含ZSM—5 20重%, 高岭土75重%, 氧化铝5重%)的催化活性, 反应条件为: 催化剂装量0.2克, 反应温度480℃, 进样量0.2 μ l, 反应结果见表3。

表3

催化剂	A	B	C	E	F	G	H	I	CHP
裂解转化率 重%	60.5	62.5	58.3	45.0	42.8	47.0	43.9	61.5	32.8

从表3可知, 本发明提供的催化剂具有比现有裂解催化剂要高的催化裂解活性

实例5

在常压固定床反应器上, 用胜利减一和减二线混合蜡油为原料(馏程30℃—510℃)来评价催化剂B—I、CHP和对比催化剂X的催化活性。反应条件为: 反应温度560℃, 重量空速2.8小时⁻¹, 剂油比2.2, 催化剂装量5克反应结果见表4

表1

催化剂 产物收率	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	CHP	X
汽油, 重%	15.4	9.6	9.6	12.6	12.1	11.8	12.0	14.5	12.8	9.5	8.3	8.5
柴油, 重%	5.1	4.1	3.6	5.9	5.5	6.2	5.2	5.5	5.8	4.5	3.1	3.0
汽油+柴油	20.5	13.7	13.2	18.5	17.6	18.0	17.2	20.0	18.6	14.0	11.4	11.5
C_2 , 体%	19.7	20.8	19.2	21.2	20.5	21.5	21.9	19.5	22.0	19.8	18.8	18.5
C_3 , 体%	10.0	10.9	10.2	12.1	11.9	12.0	12.4	10.8	12.5	10.7	9.0	9.7
C_4 , 体%	3.3	3.8	3.4	4.0	5.0	4.3	4.5	3.5	5.2	3.5	2.7	2.3
C_{2-4}	33.0	35.5	32.8	37.9	37.4	37.8	38.8	33.8	39.7	34.0	30.5	30.5
焦炭, 重%	3.16	3.41	2.31	1.96	1.84	1.91	1.60	2.52	1.94	1.44	3.97	2.81

汽油为60—120°C的馏分, 柴油为200—330°C馏分。

从表1可以看到本发明提供的催化剂具有比对比催化剂和CHP裂解催化剂要高的活性, 其汽油、柴油和低碳烯烃收率较高, 而且大部分催化剂上的积炭量较低。